

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-26149

(43)【公開日】

平成7年(1995)1月27日

Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)1月27日

Technical

(54)【発明の名称】

ガラス繊維強化ポリカーボネート系樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 83/10 LRY

C08K 7/14

C08L 69/00 LPN

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

11

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-74860

(22)【出願日】

平成6年(1994)4月13日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 26149

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995)January 27*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995)January 27*

(54) [Title of Invention]

GLASS FIBER-REINFORCED POLYCARBONATE
RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 83/10 LRY

C08K 7/14

C08L 69/00 LPN

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

11

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6- 74860

(22) [Application Date]

1994 (1994)April 13 days

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

特願平5-110163

(32)【優先日】

平5(1993)5月12日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 5- 110 163

(32) [Priority Date]

1993 (1993) May 12 *

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000183657

【氏名又は名称】

出光石油化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000183657

[Name]

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD. (DB 69-054-8953)

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 3-1-1

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

千葉 治郎

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

梅田 尚

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

岡本 正哉

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Chiba Jiro

[Address]

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 1 1 Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) *

(72) [Inventor]

[Name]

Umeda *

[Address]

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 1 1 Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) *

(72) [Inventor]

[Name]

Okamoto Masaya

[Address]

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 1 1 Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) *

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

大谷 保

Abstract

(57)【要約】

【目的】

曲げ強度、引張破断強度などの機械的強度及び表面外観に優れると共に、耐衝撃強度に優れ、かつ熱安定性に優れたポリカーボネート系樹脂組成物を開発すること。

【構成】

(A)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体、(B)ポリカーボネート樹脂及び(C)エポキシ樹脂を含む集束剤で集束処理されたガラス繊維からなり、かつ(A)及び(B)の合計量に対して、(A)成分中のポリオルガノシロキサン部が特定量であるポリカーボネート系樹脂組成物である。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 5~95 重量%、(B)ポリカーボネート樹脂 0~90 重量%及び(C)エポキシ樹脂を含む集束剤で処理されたガラス繊維 5~60 重量%からなり、かつ、(A)成分及び(B)成分の合計量に対して、(A)成分中のポリオルガノシロキサン部の割合が、0.5~40 重量%であることを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 2】

(C)成分が、エポキシ樹脂及びウレタン樹脂を含む集束剤で処理されたガラス繊維であることを特徴とする請求項 1 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はガラス繊維強化ポリカーボネート系樹脂組成物に関する。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Ohtani Tamotsu

(57) [Abstract]

[Objective]

As it is superior in flexural strength, tensile strength or other mechanical strength and surface external appearance, it is superior in the impact resistance, develop polycarbonate resin composition which at same time is superior in the thermal stability.

[Constitution]

focusing was treated it consists of glass fiber which with (A) polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer, (B) polycarbonate resin and bundle binder (greige goods) which includes (C) epoxy resin, it is a polycarbonate resin composition where polyorganosiloxane part in (A) component is certain amount at same time vis-a-vis total amount of (A) and (B).

[Claim(s)]

[Claim 1]

It consists of glass fiber 5~60weight % which was treated with (A) polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer 5~95weight %, (B) polycarbonate resin 0~90weight % and bundle binder (greige goods) which includes (C) epoxy resin, at same time, ratio of polyorganosiloxane part in (A) component, is 0.5 - 40 weight % vis-a-vis total amount of (A) component and (B) component, and polycarbonate resin composition, which is made feature

[Claim 2]

(C) component, is glass fiber which was treated with bundle binder (greige goods) which includes epoxy resin and urethane resin and polycarbonate resin composition, which is stated in the Claim 1 which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards glass fiber-reinforced polycarbonate
i i i

脂組成物に関する。

さらに詳しくは、曲げ強度、引張破断強度などの機械的強度及び表面外観に優れると共に、耐衝撃強度あるいは耐衝撃強度と熱安定性に優れたポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。

このような特性を有するポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性及び寸法安定性を向上させるために、ガラス繊維を添加したガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂が知られている。

しかしながら、ポリカーボネート樹脂は、ガラス繊維を添加することによって、耐衝撃性が大幅に低下する欠点を有する。

従来、このガラス繊維をポリカーボネート樹脂に添加することによって低下する耐衝撃性を向上させる方法については、種々検討されている。

例えば、特開昭 55-160052 号公報や特開平 2-173061 号公報には、ポリカーボネート樹脂にポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を導入する方法が開示されている。

このポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を導入することによって、耐衝撃性の向上はみられる。

しかし、その耐衝撃性の向上効果は、未だ十分なものではなく、その改善が要望されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記の状況に鑑み、従来法の欠点を解消し、曲げ強度、引張破断強度などの機械的強度及び表面外観に優れると共に、耐衝撃強度あるいは耐衝撃強度と熱安定性に優れたポリカーボネート系樹脂組成物を開発すべく、鋭意研究を重ねた。

その結果、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を必須成分とし、エポキシ樹脂を含む集束剤で処理された特定のガラス繊維を配合したポリカーボネート系樹脂組成物が、目

resin composition .

Furthermore details, as it is superior in flexural strength ,tensile strength or other mechanical strength and surface external appearance ,aresomething regarding polycarbonate resin composition which is superior in impact resistance or the impact resistance and thermal stability .

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

polycarbonate resin is superior in mechanical strength ,electrical property ,transparency , etc widely is utilized as the engineering plastic , in various field such as electricity * electronic equipment field ,automobile field .

As for polycarbonate resin which possesses this kind of characteristic , glass fiber-reinforced polycarbonate resin whichadds glass fiber in order to improve, has been known impact resistance and the dimensional stability .

But, as for polycarbonate resin , impact resistance greatly has deficiency whichdecreases glass fiber is added with .

Until recently, this glass fiber impact resistance which decreases it adds to the polycarbonate resin with various is examined concerning method whichimproves.

method which introduces polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer into polycarbonate resin is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-160052disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 173061disclosure .

This polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer is introduced by , improvement of impact resistance is seen.

But, improved effect of impact resistance is not sufficient ones yet, improvement isdemanded.

[0003]

[Means to Solve the Problems]

Then, as you consider these inventors , to above-mentioned condition , cancel deficiency of prior art method , are superior in flexural strength ,tensile strength or other mechanical strength and surface external appearance , in order that polycarbonate resin composition which is superior in impact resistance or impact resistance and thermal stability is developed, diligent research was repeated.

As a result, it designated polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer as essential ingredient , polycarbonate resin composition whichcombines specific glass fiber which was treated with bundle binder (greige goods) whichincludes

的とする特性を有するものであることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0004】

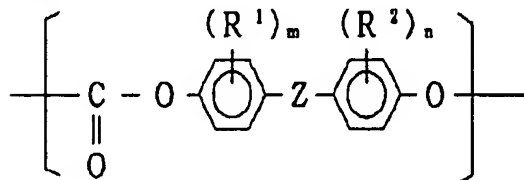
すなわち、本発明は、(A)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 5~95 重量%、(B)ポリカーボネート樹脂 0~90 重量%及び(C)エポキシ樹脂を含む集束剤で処理されたガラス繊維 5~60 重量%からなり、かつ、(A)成分及び(B)成分の合計量に対して、(A)成分中のポリオルガノシロキサン部の割合が、0.5~40 重量%であることを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

先ず、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物を構成する(A)成分のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(PC-PDMS 共重合体)は、様々なものがあるが、好ましくは一般式(I)

【0006】

【化1】



【0007】

〔式中、R¹ 及び R² は、それぞれハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、フッ素、碘素)又は炭素数 1~8 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など)であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。m 及び n は、それぞれ 0~4 の整数であって、m が 2~4 の場合は、R¹ は互いに同一であっても異なるものであってもよいし、n が 2~4 の場合は、R² は互いに同一であっても異なるものであってもよい。そして、Z は、炭素数 1~8 のアルキレン基又は炭素数 2~8 のアルキリデン基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数 5~15 のシクロアルキレン基又は炭素数 5~15 のシクロアルキリデン基(例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基

epoxy resin, is something which possesses characteristic which is made objective, it discovered.

this invention is something which is completed on basis of this knowledge.

【0004】

namely, this invention consists of glass fiber 5~60weight % which was treated with (A) polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer 5~95weight %, (B) polycarbonate resin 0~90weight % and bundle binder (greige goods) which includes (C) epoxy resin, at same time, ratio of polyorganosiloxane part in (A) component, is 0.5 - 40 weight % vis-a-vis the total amount of (A) component and (B) component, and it is something which offers polycarbonate resin composition which is made feature.

【0005】

First, polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer (PC-PDMS copolymer) of (A) component which polycarbonate resin composition of this invention the configuration is done are various ones, but preferably General Formula (I)

【0006】

[Chemical Formula 1]

... (I)

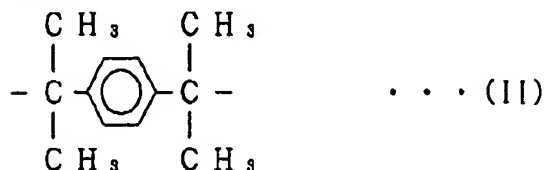
【0007】

{In Formula, as for R¹ and R², respective halogen atom (for example chlorine, bromine, fluorine, iodine) or with alkyl group (Such as for example methyl group, ethyl group, propyl group, n-butyl group, isobutyl group, amyl group, isoamyl group, hexyl group) of carbon number 1~8, as for those it is possible to be same and, it is possible to differ. As for m and n, when respectively with integer of 0 - 4, m 2 - 4 is, as for R¹ being mutually same, to be something which differs it is possible when and, n 2 - 4 is, R² being mutually same, may be something which differs. And, as for Z, alkylene group of carbon number 1~8 or alkylidene group of carbon number 2~8 (Such as for example methylene group, ethylene group, propylene group, butylene group, pentylene group, hexylene group, ethylidene group, isopropylidene group), cycloalkylene group of carbon number 5~15 or cycloalkylidene group of carbon number 5~15 (Such as for example cyclopentylene

など)、あるいは-SO₂-, -SO-, -S-, -O-, -CO- 結合もしくは一般式(II)あるいは(II')

【0008】

【化 2】



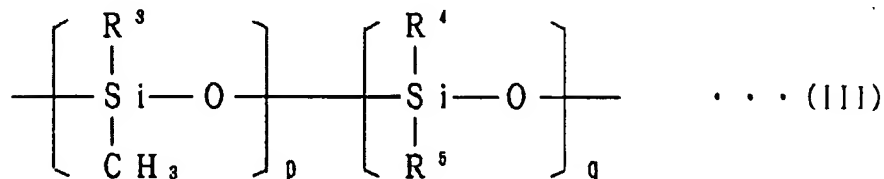
【0009】

で表わされる結合を示す。

]で表される構造の繰返し単位を有するポリカーボネート部と、一般式(III)

【0010】

【化 3】



【0011】

[式中、R³, R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ水素原子、炭素数 1~5 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基など)又はフェニル基であり、それぞれ同じであっても異なるものであってもよい。また、p 及び q は、それぞれ 0 または 1 以上の整数である。]で表される構造の繰返し単位を有するポリオルガノシロキサン部からなるものである。

ここで、ポリカーボネート部の重合度は、3~100 が好ましく、また、ポリオルガノシロキサン部の重合度は、2~500 が好ましい。

group, cyclohexylene group, cyclopentylidene group, cyclohexylidene group), or -SO₂-, -SO-, -S-, -O-, -CO- connection or General Formula (II) or (II') }

【0008】

[Chemical Formula 2]

【0009】

So connection which is displayed is shown.

) With polycarbonate part and general formula which possess repeat unit of structure which is displayed (III)

【0010】

[Chemical Formula 3]

【0011】

It is something which consists of polyorganosiloxane part which possesses repeat unit of structure which is displayed with {In Formula, R³, R⁴ and R⁵, alkyl group of respective hydrogen atom, carbon number 1~5 (Such as for example methyl group, ethyl group, propyl group, n-butyl group, isobutyl group) or with phenyl group, being same respectively, may be something which differs. In addition, p and q is integer of 0 or 1 or more respectively. }.

Here, as for degree of polymerization of polycarbonate part, 3 - 100 is desirable, in addition, as for degree of polymerization of polyorganosiloxane part, 2 - 500 is desirable.

上記の PC-PDMS 共重合体は、上記一般式(I)で表わされる繰返し単位を有するポリカーボネート部と、上記一般式(III)で表わされる繰返し単位を有するポリオルガノシロキサン部とからなるブロック共重合体であって、粘度平均分子量 10,000~40,000、好ましくは 12,000~35,000、より好ましくは 14,000~35,000 のものである。

[0012]

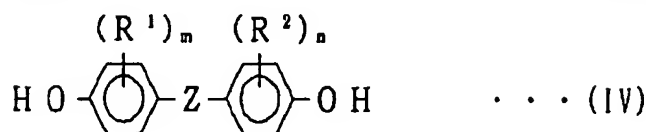
このような PC-PDMS 共重合体は、例えば、予め製造されたポリカーボネート部を構成するポリカーボネートオリゴマー(PC オリゴマー)と、ポリオルガノシロキサン部を構成する、末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサン〔例えば、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリジエチルシロキサン等のポリジアルキルシロキサンあるいはポリメチルフェニルシロキサン等〕とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の溶媒に溶解させ、ビスフェノールの水酸化ナトリウム水溶液を加え、触媒として、トリエチルアミンやトリメチルベンジルアンモニウムクロライド等を用い、界面重縮合反応することにより製造することができる。

また、特公昭 44-30105 号公報に記載された方法や特公昭 45-20510 号公報に記載された方法によって製造されたポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いることもできる。

ここで、一般式(I)で表わされる繰返し単位を有する PC オリゴマーは、溶剤法、すなわち塩化メチレンなどの溶剤中で公知の酸受容体、分子量調節剤の存在下、一般式(IV)

[0013]

[化 4]



[0014]

〔式中、 R^1 、 R^2 、Z、m 及び n は、前記と同じである。〕で表わされる二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応、又は二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造することができる。

Above-mentioned PC -PDMS copolymer , with block copolymer which consists of polyorganosiloxane part which possesses repeat unit which is displayed with polycarbonate part and the above-mentioned general formula (III) which possess repeat unit which is displayed with above-mentioned General Formula (I) , is something of viscosity average molecular weight 10,000~40,000, preferably 12,000~35,000, more preferably 14,000~35,000.

[0012]

Melting polyorganosiloxane {for example poly dimethylsiloxane (PDMS) , poly diethyl siloxane or other poly dialkyl siloxane or poly methylphenyl siloxane etc} which polycarbonate oligomer which polycarbonate part which for example beforehand is produced configuration is done (PC oligomer) with, polyorganosiloxane part configuration does this kind of PC -PDMS copolymer , possesses reactive group in end , in the methylene chloride , chlorobenzene , chloroform or other solvent , it can produce doing by including sodium hydroxide water solution of bisphenol , as catalyst , making use of triethylamine and trimethyl benzyl ammonium chloride etc, interfacial polymerization .

In addition, it is possible also to use polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer which is produced with method which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 44- 30105 disclosure and method which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 45-20510 disclosure .

Here, as for PC oligomer which possesses repeat unit which is displayed with General Formula (I) , in solvent method , namely methylene chloride or other solvent under existing of the acid acceptor , molecular weight regulator of public knowledge , General Formula (IV)

[0013]

[Chemical Formula 4]

[0014]

It can produce with transesterification of reaction or bivalent phenol with bivalent phenol which is displayed with {In Formula, $R^{¹}$, $R^{²}$, Z, m and n is same as description above. } and carbonate precursor like phosgene and the carbonate precursor like diphenyl carbonate .

ここで、上記一般式(IV)で表わされる二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノール A]が好ましい。

また、ビスフェノール A の一部又は全部を他の二価フェノールで置換したものであってもよい。

ビスフェノール A 以外の二価フェノールとしては、ビスフェノール A 以外のビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン;4,4'-ジヒドロキシジフェニル;ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキッド;ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル;ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンのような化合物又はビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンのようなハロゲン化ビスフェノール類等を挙げることができる。

この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノンなどがある。

[0015]

本発明において、PC-PDMS 共重合体の製造に供される PC オリゴマーは、前記の二価フェノール 1 種を用いたホモポリマーであってもよく、また 2 種以上を用いたコポリマーであってもよい。

さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

そして、前記(A)成分及び(B)成分の合計量に対して、(A)成分中のポリオルガノシロキサン部の割合は、0.5~40 重量%、好ましくは 0.8~35 重量%、より好ましくは 1.0~15 重量%である。

ここで、0.5 重量%未満では、耐衝撃性の向上効果がみられない。

一方、40 重量%を超えると、分子量の充分な共重合体が得られない。

[0016]

次に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物を構成する(B)成分のポリカーボネート樹脂(PC)は、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカー

Here, there are various ones as bivalent phenol which is displayed with the above-mentioned General Formula (IV), but especially 2 and 2-bis (4 -hydroxyphenyl) propane {bisphenol A} is desirable.

In addition, it is possible to be something which substitutes the one part or all of bisphenol A with other bivalent phenol .

As bivalent phenol other than bisphenol A , compound or bis like the bis (4 -hydroxyphenyl) alkane ;4,4'-dihydroxy biphenyl ;bis (4 -hydroxyphenyl) cycloalkane ;bis (4 -hydroxyphenyl) sulfide ;bis (4 -hydroxyphenyl) sulfone ;bis (4 -hydroxyphenyl) sulfoxide ;bis (4 -hydroxyphenyl) ether ;bis (4 -hydroxyphenyl) ketone other than bisphenol A (3 and 5 -dibromo -4- hydroxyphenyl) [buopan] ; halogenated bisphenol like bis (3 and 5 -dichloro -4- hydroxyphenyl) [buopan] etc can be listed.

In addition, there is a hydroquinone etc as bivalent phenol .

[0015]

Regarding to this invention, PC oligomer which is offered to production of PC -PDMS copolymer is good even with homopolymer which uses aforementioned bivalent phenol 1 kind , is good even with copolymer which in addition uses 2 kinds or more .

Furthermore, jointly using polyfunctional aromatic compound with above-mentioned bivalent phenol , it is good even with thermoplastic randomly branched polycarbonate which is acquired.

And, vis-a-vis total amount of aforementioned (A) component and (B) component , ratio of polyorganosiloxane part in (A) component is 0.5 - 40 weight % , preferably 0.8~35weight % , more preferably 1.0~15weight %.

Here, under 0.5 weight % , you cannot see improved effect of impact resistance .

On one hand, when it exceeds 40 weight % , satisfactory copolymer of molecular weight is not acquired.

[0016]

Next, polycarbonate resin (PC) of (B) component which polycarbonate resin composition of this invention the configuration is done can produce bivalent phenol and phosgene or carbonate ester compound easily by reacting.

Or it is produced with bivalent phenol and transesterification etc of carbonate precursor like diphenyl carbonate in in namely, for example methylene chloride or other solvent ,

ボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、前述した一般式(IV)で表わされる化合物と同じものでもよく、また異なるものでもよい。

そして、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

[0017]

一方、前記 PC-PDMS 共重合体や PC と共に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物を構成する(C)成分のガラス繊維としては、ガラス繊維を予めエポキシ樹脂を含む集束剤で集束処理されたガラス繊維が用いられる。

ここで、エポキシ樹脂を含む集束剤で集束処理するのに供されるガラス繊維は、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスのいずれであってもよい。

その形態については、特に制限はなく、例えば、ロービング、チョップドストランド、ミルドファイバー等、いずれのものも用いることができる。

そして、その平均繊維径は 1~30 μm 、好ましくは 5~25 μm である。

本発明におけるガラス繊維は、初めに、このようなガラス繊維をエポキシ樹脂を成分として含む集束剤で処理して、100~1,000 本程度に集束しストランドを造る。

次いで、得られたストランドを平均繊維長 1~8mm、好ましくは 3~6mm 程度にカットしたチョップドストランドが用いられる。

一方、ガラス繊維の集束処理に供されるエポキシ樹脂を含む集束剤としては、エポキシ樹脂を単独で用いることができ、また、エポキシ樹脂と他の樹脂とを併用した様々なものをを用いることができる。

上記のエポキシ樹脂としては、各種のものがある。

例えば、ビスフェノール・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジリアミン、エポキシアルキルエステルあるいはエポキシ化不飽和化合物などの

acid acceptor of public knowledge and under existing of molecular weight regulator, by reaction with bivalent phenol and carbonate precursor like the phosgene.

Here, it is good even with same ones, as compound which is displayed with General Formula (IV) which is mentioned earlier as bivalent phenol, it is possible to be something which in addition differs.

And, as carbonate ester compound, you can list diphenyl carbonate or other diaryl carbonate and dimethyl carbonate, diethyl carbonate or other dialkyl carbonate.

[0017]

On one hand, focusing was treated glass fiber which can use glass fiber with bundle binder (greige goods) which beforehand includes epoxy resin with the aforementioned PC-PDMS copolymer and PC, configuration is done polycarbonate resin composition of the this invention as glass fiber of (C) component which.

Here, glass fiber which is offered in order focusing to treat with the bundle binder (greige goods) which includes epoxy resin is good with whichever of alkali-containing glass, low alkali glass, nonalkaline glass.

Concerning form, there is not especially restriction, can use each ones such as for example roving, chopped strand, milled fiber.

And, average fiber diameter is 1 - 30 μm , preferably 5~25 μm .

glass fiber in this invention, in beginning, treating with bundle binder (greige goods) which includes epoxy resin as component, focusing does this kind of glass fiber in 100 - 1,000 extent and makes strand.

Next, it can use chopped strand which cuts off strand which is acquired in mean fiber length 1~8mm, preferably 3~6mm extent.

On one hand, be able to use epoxy resin, in addition, various ones which jointly use epoxy resin and other resin can be used with alone bundle binder which includes epoxy resin which is offered to focusing treatment of glass fiber (greige goods) as.

As above-mentioned epoxy resin, there are various ones.

You can list for example bisphenol * epichlorohydrin type epoxy resin, glycidyl ether type epoxy resin, tetra epoxy resin, novolac type epoxy resin, glycidyl amine, epoxy alkyl ester or epoxidization unsaturated compound or other epoxy resin.

エポキシ樹脂が挙げられる。

そして、これらのエポキシ樹脂と併用できる他の樹脂としては、ウレタン樹脂が挙げられる。

ここで、エポキシ樹脂と併用できるウレタン樹脂としては、様々なものがあり、両末端に水酸基を有するポリエーテルとジイソシアナートとの重付加物(ポリエーテル系)、あるいは両末端に水酸基を有するポリエステルとジイソシアナートとの重付加物(ポリエステル系)などを使用することができる。

ポリエーテル系ウレタン樹脂の場合、ポリエーテルとしては、分子量が 1,000~2,000 のポリプロピレングリコールやポリ-1,4-ブチレングリコール等が挙げられる。

また、ポリエステル系ウレタン樹脂の場合、ポリエステルとしては、エチレングリコールとアジピン酸との縮合重合体等が挙げられる。

一方、ジイソシアナートとしては、2,6-トリレンジイソシアナート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート等を使用することができる。

そして、エポキシ樹脂とウレタン樹脂とを併用する場合、両樹脂の使用割合は、任意であり、状況等に応じて適宜定めればよいが、好ましくはエポキシ樹脂:ウレタン樹脂=1~4:5~1(重量比)である。

これらの集束剤を用いてガラス繊維を集束処理する方法については、特に制限はなく、従来慣用されている方法、例えば、浸漬塗布、ローラ塗布、吹き付け塗布、流し塗布、スプレー塗布など、任意の方法を用いることができる。

【0018】

前記ガラス繊維は、樹脂との親和性を高めるために、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系、メタクリルシラン系等のシラン系、チタネート系、アルミニウム系、クロム系、ジルコニウム系、ボラン系のカップリング剤で表面処理されたものであってもよい。

これらの中では、シラン系カップリング剤及びチタネート系カップリング剤が好ましく、特に、シラン系カップリング剤が好適である。

上記の好適なシラン系カップリング剤としては、具体的には、トリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘ

resin .

You can list urethane resin and, as other resin which can be jointly used with these epoxy resin .

Here, there are various ones as urethane resin which can be jointly used with epoxy resin , polyaddition compound of polyether and diisocyanate which possess the hydroxy group in both ends (polyether type), or they can use polyester and polyaddition compound (polyester) etc of diisocyanate which possess hydroxy group in both ends .

In case of polyether type urethane resin , polypropylene glycol and poly 1,4- butylene glycol etc 1,000 - 2,000 you can list molecular weight as polyether .

In addition, in case of polyester urethane resin , you can list ethyleneglycol and the condensation polymer etc of adipic acid as polyester .

On one hand, 2 and 6 -tolylene diisocyanate (TDI), diphenylmethane -4,4'-diisocyanate (MDI), hexamethylene diisocyanate etc can be used as diisocyanate .

When and, epoxy resin and urethane resin are jointly used, with option , as needed it should have decided portion used of both resins , according to the condition etc, but it is a preferably epoxy resin : urethane resin = 1~4:5~1 (weight ratio) .

Method where there is not especially restriction concerning the method which glass fiber focusing is treated making use of these bundle binder (greige goods), common use is done until recently. method of option such as for example dip coating , roller application , blowing application , sink application , spray application can be used.

【0018】

Aforementioned glass fiber , in order to raise affinity of resin , may be something which surface treatment is done with coupling agent of aminosilane type, epoxysilane , vinyl silane , methacryl silane or other silane , titanate , aluminum , chromium type, zirconium type and borane type.

Among these, silane coupling agent and titanate coupling agent are desirable, especially, the silane coupling agent ideal.

As above-mentioned preferred silane coupling agent , concretely, triethoxysilane , vinyl tris (β -methoxy ethoxy) silane , γ -methacryloxy propyl trimethoxysilane , the γ -glycidoxy propyl trimethoxysilane , the β - (3 and 4 -epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane , N- β - (aminoethyl) -

キシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

これらの中では、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン及び N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランが好適に用いられる。

なお、ガラス繊維を上記のカップリング剤で表面処理する方法については、特に制限はなく、従来慣用されている方法、例えば、水溶液法、有機溶媒法、スプレー法など、任意の方法を用いることができる。

そして、前記集束剤及び上記カップリング剤の使用量は、特に制限はないが、通常それらの合計量が、ガラス繊維に対して、0.1~1.5 重量%になるように用いられる。

【0019】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、上記(A)、(B)及び(C)成分からなるものであるが、それらの配合割合は、(A)成分であるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 5~95 重量%、好ましくは 10~90 重量%、(B)成分であるポリカーボネート樹脂 0~90 重量%、好ましくは 0~80 重量%及び(C)成分であるエポキシ樹脂を含む集束剤で集束処理されたガラス繊維 5~60 重量%、好ましくは 10~50 重量%である。

ここで、(C)成分のガラス繊維の配合割合が5 重量%未満では、寸法安定性が低下し、同時に剛性の向上効果が少なく、所望の機械的強度を得ることができない。

また、60 重量%を超えると、樹脂の混練が困難ないし不可能となり好ましくない。

【0020】

本発明の樹脂組成物は、前記の各成分(A)、(B)及び(C)の他に、必要に応じて、(D)成分として、各種の添加剤を、本発明の目的を阻害しない範囲で配合することができる。

例えば、各種の添加剤としては、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系、アミン系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系やパラフィン系等の外部滑剤、常用

the;ga -aminopropyl methyl dimethoxy silane , the;ga-aminopropyl triethoxysilane , N- phenyl - the;ga - [aminopropyltrimethoxysilane], the;ga - [merkaptopropyltrimethoxysilane], you can list the;ga -chloropropyl trimethoxysilane etc.

Among these, the;ga -aminopropyl triethoxysilane and N-β-(aminoethyl) - it can use for ideal the;ga -aminopropyl trimethoxysilane .

Furthermore, method where there is not especially restriction the glass fiber concerning method which surface treatment is done with the above-mentioned coupling agent , common use is done until recently. method of option such as for example aqueous solution method , organic solvent method , spray method can be used.

And, aforementioned bundle binder (greige goods) or as for amount used of the above-mentioned coupling agent , there is not especially restriction. Usually, in order those total amount , 0.1 - 1.5 weight % ago vis-a-vis the glass fiber , it is used.

【0019】

polycarbonate resin composition of this invention description above (A) , is something which consists of (B) and (C) component , but those proportion focusing waste treated are glass fiber 5~60weight % , preferably 10~50weight % which with bundle binder (greige goods) which includes epoxy resin which is a polycarbonate resin 0~90weight % , preferably 0~80weight % and a (C) component which are a polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer 5~95weight % , preferably 10~90weight % , (B) component which is a (A) component .

Here, proportion of glass fiber of (C) component decreases under 5 weight % , dimensional stability , improved effect of stiffness is little simultaneously , cannot acquire desired mechanical strength .

In addition, when it exceeds 60 weight % , kneading of resin difficulty or becomes impossible and is not desirable.

【0020】

resin composition of this invention , aforementioned each component (A) , to other than (B) and (C) , various additive , can combine in range which objective of this invention inhibition is not done as according to need , (D) component .

As for example various additive , hindered phenol type , phosphite ester system , you can list phosphate ester-based , amine type or other antioxidant , benzotriazole type and benzophenone type or other ultraviolet absorber , hindered amine type or other photostabilizer , aliphatic carboxylic acid ester type and paraffin type or other outside

の難燃化剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。

【0021】

本発明の樹脂組成物は、前記の各成分(A)、(B)及び(C)と、必要に応じて、(D)成分を配合し、混練することにより得ることができる。

該配合及び混練は、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等を用いる方法により行うことができる。

混練に際しての加熱温度は、通常 250~300 deg C の範囲で選ばれる。

かくして得られたポリカーボネート樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形等を適用することができ、OA 機器のシャーシーなどの成形品や自動車用ガラス、サンルーフなど自動車分野の成形品あるいは電気・電子分野の成形品を製造するのに供することができる。

【0022】

【実施例】

更に、本発明を製造例、実施例及び比較例により、詳しく説明する。

製造例 1-1

〔PCオリゴマーAの製造〕400リットルの5重量%水酸化ナトリウム水溶液に、60kgのビスフェノールAを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を 138 リットル/時間の流量で、また、塩化メチレンを 69リットル/時間の流量で、内径 10mm、管長 10m の管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンと並流して 10.7kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。

ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を 25 deg C に保った。

また、排出液の pH は 10~11 となるように調整した。

lubricant, usual flame retarding agent, mold release, antistatic agent, colorant etc.

【0021】

resin composition of this invention, aforementioned each component (A), (B) and (C) with, can combine according to need, (D) component, can acquire by kneading.

As for said combination and kneading, method usually of being used. It does with method which uses for example ribbon blender, Henschel mixer, Banbury mixer, drum tumbler, single screw extruder, twin screw extruder, cokneader, multiple screw extruder etc it is possible.

heating temperature in case of kneading is chosen in range of usually 250 - 300 deg C.

Applies known various molding method, for example injection molding, hollow molding, extrusion molding, compression molding, calender molding, rotational molding etc be able to do polycarbonate resin composition which it acquires in this way, offering/accompanying it is possible in orders such as chassis or other molded article molded article of automobile field or molded article of electrical and electronics fields and automotive glass, sunroof of OA equipment to produce.

【0022】

【Working Example(s)】

Furthermore, this invention is explained in detail with Production Example, Working Example and Comparative Example.

Production Example 1-1

{Production of PC oligomer A} bisphenol A of 60 kg was melted in 5 weight % sodium hydroxide water solution of 400 liter, sodium hydroxide water solution of bisphenol A was manufactured.

Next, sodium hydroxide water solution of this bisphenol A which is kept in room temperature with the flow of 138 liter/hr, in addition, with flow of 69 liter/hr, it introduced methylene chloride into tubular reactor of inner diameter 10mm, tube length 10m through orifice plate, laminar flow did phosgene in this and reacted to recording and 3 hours continuous with flow of 10.7 kg/hr.

tubular reactor which is used here had become duplex tube, in jacketed portion maintained discharge temperature of reaction mixture at 25 deg C through cooling water.

In addition, in order to become with 10 - 11, you adjusted pH of discharged liquid.

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン相(220リットル)を採取して、これにさらに塩化メチレン170リットルを加え、十分に攪拌したものをPCオリゴマーA(濃度317g/リットル)とした。

ここで得られたPCオリゴマーAの重合度は3~4であった。

[0023]

製造例 2-1

[反応性 PDMS-A の製造]1,483g のオクタメチルシクロテトラシロキサン、96g の 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び 35g の 86%硫酸を混合し、室温で 17 時間攪拌した。

その後、オイル相を分離し、25g の炭酸水素ナトリウムを加え 1 時間攪拌した。

濾過した後、150 deg C,3torr で真空蒸留し、低沸点物を除きオイルを得た。

60g の 2-アリルフェノールと 0.0014g の塩化白金-アルコラート錯体としてのプラチナとの混合物に、上記で得られたオイル294gを90 deg Cの温度で添加した。

この混合物を 90~115 deg C の温度に保ちながら 3 時間攪拌した。

生成物を塩化メチレンで抽出し、80%の水性メタノールで 3 回洗浄し、過剰の 2-アリルフェノールを除いた。

その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で 115 deg C の温度まで溶剤を留去した。

得られた末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰り返し数は 30 であった。

[0024]

製造例 2-2

[反応性 PDMS-B の合成]製造例 2-1 において、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの量を 18.1g に変えた以外は、製造例 2-1 と同様に実施した。

得られた末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰り返し数は 150 であった。

[0025]

製造例 2-3

[反応性 PDMS-C の合成]製造例 2-1 において、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの量を 7.72g に

By standing doing reaction mixture which it acquires in this way, it separated, removed aqueous phase, methylene chloride phase (220 liter) recovering, PC oligomer A (concentration 317 g/liter) with it did those which are agitated to fully furthermore including methylene chloride 170 liter, in this.

degree of polymerization of PC oligomer A which is acquired here was 3 - 4.

[0023]

Production Example 2- 1

{Production of reactive PDMS -A }
octamethylcyclotetrasiloxane, 96g of 1,483 g 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl disiloxane and it mixed 86% sulfuric acid of 35 g, 17 hours agitated with room temperature .

After that, it separated oil phase, 1 hour it agitated including the sodium hydrogen carbonate of 25 g.

After filtering, vacuum distillation it did with 150 deg C,3torr, it acquired the oil excluding low boiling substance .

In blend of platina 60 g 2 -allyl phenol and as platinum chloride -al * Ra jp7 complex of 0.0014 g, oil 294g which is acquired at description above was added with temperature of 90 deg C.

While maintaining this blend at temperature of 90 - 115 deg C, 3 hours it agitated.

It extracted product with methylene chloride, thrice washed with 80% aqueous methanol, excess excluded 2 -allyl phenol .

product was dried with anhydrous sodium sulfate, in vacuum solvent was removed to temperature of 115 deg C.

As for end phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 30 was with measurement of nmr .

[0024]

Production Example 2- 2

In {Synthesis of reactive PDMS -B } Production Example 2- 1, other than 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl disiloxane changed quantity into 18.1 g, it executed in same way as Production Example 2- 1.

As for end phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 150 was with measurement of nmr .

[0025]

Production Example 2- 3

In {Synthesis of reactive PDMS -C } Production Example 2- 1, other than 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl disiloxane changed

変えた以外は、製造例 2-1 と同様に実施した。

得られた末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰り返し数は 350 であった。

【0026】

製造例 3-1

【PC-PDMS 共重合体 A₁ の製造】製造例 2-1 で得られた反応性 PDMS-A160g を塩化メチレン 2 リットルに溶解し、製造例 1 で得られた PC オリゴマー 10 リットルを混合した。

そこへ、水酸化ナトリウム 26g を水 1 リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン 5.7cc を加え、500rpm で室温にて 1 時間攪拌、反応させた。

反応終了後、上記反応系に、5.2 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルにビスフェノール A600g を溶解させたもの、塩化メチレン 8 リットル及び p-tert-ブチルフェノール 81g を加え、500rpm で室温にて 1 時間攪拌、反応させた。

反応後、塩化メチレン 5 リットルを加え、さらに、水 5 リットルで水洗、0.01 規定水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルでアルカリ洗浄、0.1 規定塩酸 5 リットルで酸洗浄、及び水 5 リットルで水洗を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、チップ状の PC-PDMS 共重合体を得た。

【0027】

製造例 3-2

【PC-PDMS 共重合体 A₂ の製造】製造例 3-1 において、反応性 PDMS-A を反応性 PDMS-B に変えた他は、製造例 3-1 と同様にして、チップ状の PC-PDMS 共重合体を得た。

【0028】

製造例 3-3

【PC-PDMS 共重合体 A₃ の製造】製造例 3-1 において、反応性 PDMS-A を反応性 PDMS-C に変えた他は、製造例 3-1 と同様にして、チップ状の PC-PDMS 共重合体を得た。

【0029】

製造例 3-4

【PC-PDMS 共重合体 A₄ の製造】製造例 3-1 において、p-tert-ブチルフェノール 81g を 113g に変えた他は、製造例 3-1 と同様にして、チップ状の

quantity into 7.72 g, it executed in same way as Production Example 2- 1.

As for end phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 350 was with measurement of nmr .

[0026]

Production Example 3- 1

reactive PDMS -A160g which is acquired with {Production of PC -PDMS copolymer A₁ } Production Example 2- 1 was melted in methylene chloride 2liter ,PC oligomer 10 [ritto] which is acquired with Production Example 1 was mixed.

With 500 rpm with room temperature 1 hour it agitated and reacted tothere, including thing and triethylamine 5.7cc which melt sodium hydroxide 26g in thewater 1 liter .

After reaction termination , in above-mentioned reaction system , those which melt the bisphenol A 600g in sodium hydroxide water solution 5liter of 5.2 wt% . Including methylene chloride 8liter and p- t- butylphenol 81g, with 500 rpm with room temperature 1 hour it agitated and reacted.

After reacting, including methylene chloride 5liter , furthermore, with water 5 liter with water wash , 0.01 normal sodium hydroxide water solution 5liter with alkali washing , 0.1 normal hydrochloric acid 5liter water wash sequential was done with acid washing , and water 5 liter , methylene chloride was removed lastly, the PC -PDMS copolymer of chip was acquired.

[0027]

Production Example 3- 2

In {Production of PC -PDMS copolymer A₂ } Production Example 3- 1, besides reactive PDMS -A was changed into reactive PDMS -B, the PC -PDMS copolymer of chip was acquired to similar to Production Example 3- 1.

[0028]

Production Example 3- 3

In {Production of PC -PDMS copolymer A₃ } Production Example 3- 1, besides reactive PDMS -A was changed into reactive PDMS -C, the PC -PDMS copolymer of chip was acquired to similar to Production Example 3- 1.

[0029]

Production Example 3- 4

In {Production of PC -PDMS copolymer A₄ } Production Example 3- 1, besides p- t- butylphenol 81g was changed into 113 g, the PC -PDMS copolymer of chip was

PC-PDMS 共重合体を得た。

【0030】

製造例 3-5

〔PC-PDMS 共重合体 A₅ の製造〕製造例 3-1 において、p-tert-ブチルフェノール 81g を 113g に変え、また、反応性 PDMS-A を反応性 PDMS-B に変えた他は、製造例 3-1 と同様にして、チップ状の PC-PDMS 共重合体を得た。

【0031】

製造例 3-6

〔PC-PDMS 共重合体 A₆ の製造〕製造例 3-1 において、反応性 PDMS-A160g を 320g に変え、また、p-tert-ブチルフェノール 81g を 113g に変えた他は、製造例 3-1 と同様にして、チップ状の PC-PDMS 共重合体を得た。

【0032】

製造例 3-1~6 で得られた PC-PDMS 共重合体 A₁~A₆ については、各々 120 deg C で一昼夜乾燥後、280 deg C の押出機でペレット化した。

そして、各々について、その物性評価として、PDMS 鎖長、PDMS 含有率及び粘度平均分子量を測定した。

その結果を第 1 表に示す。

【0033】

【表 1】

第 1 表

PC-PDMS 共重合体	PDMS鎖長 (n)	PDMS含有率 (wt%)	粘度平均 分子量M _v
A ₁	30	3.5	20,000
A ₂	150	3.5	20,000
A ₃	350	3.5	20,000
A ₄	30	3.5	15,000
A ₅	150	3.5	15,000
A ₆	30	7.0	15,000

acquired to similar to Production Example 3- 1.

【0030】

Production Example 3- 5

In {Production of PC -PDMS copolymer A₅ }
Production Example 3- 1, p- t- butylphenol 81g was changed into 113 g, in addition,besides reactive PDMS -A was changed into reactive PDMS -B, PC -PDMS copolymer of chip was acquired to similar to Production Example 3- 1.

【0031】

Production Example 3- 6

In {Production of PC -PDMS copolymer A₆ }
Production Example 3- 1, reactive PDMS -A160g was changed into 320 g, in addition,besides p- t- butylphenol 81g was changed into 113 g, PC -PDMS copolymer of chip was acquired to similar to Production Example 3- 1.

【0032】

With each 120 deg C after whole day and night drying, pelletizing it did with the extruder of 280 deg C concerning PC -PDMS copolymer A₁~A₆ which is acquired with the Production Example 3- 1~6.

And, concerning each, as property evaluation , PDMS chain length ,PDMS content and viscosity average molecular weight weremeasured.

Result is shown in Table 1 .

【0033】

【Table 1】

【0034】

なお、PDMS 鎖長、PDMS 含有率及び粘度平均分子量の測定は、次に従った。

1:PDMS 鎖長 (n:ジメチルシラノオキサン単位)¹HNMR で 0.2ppm に見られるジメチルシロキサンのメチル基のピークと、2.6ppm に見られる PC-PDMS 結合部のメチレン基のピークとの強度比から求めた。

2:PDMS 含有率

¹HNMR で 1.7ppm に見られるビスフェノール A のイソプロピルのメチル基のピークと、0.2ppm に見られるジメチルシロキサンのメチル基のピークとの強度比から求めた。

3:粘度平均分子量(Mv)

ウベローデ型粘度管にて、20 deg C における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求めた後、次式にて算出した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times Mv^{0.83}$$

【0035】

実施例 1~10 及び比較例 1~17

製造例 3-1~6 で得られた PC-PDMS 共重合体 A₁~A₆ 及び市販のポリカーボネート、ガラス繊維を第 2 表に示す配合割合で配合し、ベント付き二軸押出機〔東芝機械(株)製、TEM-35B〕によって、温度 300 deg C で混練し、ペレット化した。

なお、ガラス繊維は、押出機の原料樹脂のホッパー供給位置よりも下流から供給した。

得られたペレットは、各々 120 deg C で 5 時間熱風乾燥した後、射出成形機〔東芝機械(株)製、IS100EN〕を用いて、300 deg C の成形温度、80 deg C の金型温度で金型キャビティー内に射出成形して試験片を作製した。

得られた試験片については、その品質評価として、アイゾット衝撃強度、曲げ強度、引張強度及び表面外観評価を実施した。

また、熱安定性の評価は、原料ペレットを射出成形する際、射出成形機〔東芝機械(株)製、IS25EP1A〕内で、シリンダー温度 320 deg C、20 分間滞留させ成形した成形品と通常サイクル(40 秒滞留)の成形品との色調の差(色差 Δ^*)

【0034】

Furthermore, you followed measurement of PDMS chain length, PDMS content and viscosity average molecular weight, next.

peak of methyl group of dimethylsiloxane which with 1:PDMS chain length (n:dimethyl silano oxane unit) ¹Hnmr is seen in 0.2 ppm and peak of methylene group of PC-PDMS bond which is seen in 2.6 ppm it sought from intensity ratio.

2:PDMS content

peak of methyl group of isopropyl of bisphenol A which with ¹Hnmr is seen in 1.7 ppm and peak of methyl group of dimethylsiloxane which is seen in 0.2 ppm it sought from intensity ratio.

3:viscosity average molecular weight (Mv)

With Ubbelohde viscometer tube, it measured viscosity of methylene chloride solution in 20 deg C, from this after seeking intrinsic viscosity [η], it calculated with next formula.

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times Mv^{0.83}$$

【0035】

Working Example 1~10 and Comparative Example 1~17

It combined with proportion which shows PC-PDMS copolymer A₁~A₆ and commercial polycarbonate, glass fiber which are acquired with Production Example 3-1~6 in Table 2 with vented extruder {Toshiba Machine Co. Ltd. (DB 69-055-0983) make, TEM-35B}, kneaded with temperature 300 deg C, pelletizing did.

Furthermore, it supplied glass fiber, from downstream in comparison with hopper feed position of starting material resin of extruder.

pellet which it acquires with die temperature of molding temperature, 80 deg C of 300 deg C injection molding doing inside die cavity, 5 hours hot air drying after doing, making use of injection molding machine {Toshiba Machine Co. Ltd. (DB 69-055-0983) make, IS100EN} with each 120 deg C, produced test piece.

Izod impact strength, flexural strength, tensile strength and surface external appearance evaluation were executed as quality evaluation concerning the test piece which it acquires.

In addition, evaluation of thermal stability, when injection molding doing starting material pellet, inside injection molding machine {Toshiba Machine Co. Ltd. (DB 69-055-0983) make, IS25EP 1A}, cylinder temperature 320 deg C, 20 min residence doing, measured difference

ab)を測定し、評価した。

(chrominance :de ^{*}ab) of color of molded article and molded article of cycle (40 second residence) which formed usually, evaluation did.

その結果を第 3 表に示す。

Result is shown in Table 3 .

【0036】

【0036】

なお、市販のポリカーボネートは、次の通りである。

Furthermore, commercial polycarbonate is as follows.

B₁ : タフロン A2200〔出光石油化学(株)製, Mv=21,000〕

B₁:Toughlon A2200 {Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) make, Mv=21,000 }

B₂ : タフロン A1500〔出光石油化学(株)製, Mv=15,000〕

B₂:Toughlon A1500 {Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) make, Mv=15,000 }

また	、ガラス繊維は、次の通りである。									
In addition	glass fiber is as follows.									
C1	:旭ファイバー				グラス(株)製 MA				4	9
C1	:Asahi Fiber Glass Co. Ltd. (DN 69-063-7913)				glass Ltd. make mA				4	9
カップリング剤		:アミノシラン								
coupling agent		: [aminoshiran]								
集束剤	:ビス	フ	エノール型エポ			キ	シ	樹脂		
bundle binder (greige goods)	:bis	[fu]	[enooru] type [epo]			[ki]	[shi]	resin		
mm)										
mm)										
C2 :旭ファイバーグラス(株)製						ECRガラス				
C2:Asahi Fiber Glass Co., Ltd. make						ECR glass				
カップリング剤 :アミノシラン										
coupling agent :aminosilane										
集束剤 :エポキシ樹脂										
bundle binder (greige goods):epoxy resin										
mm)										

mm)									
C3 :旭ファイバーグラス(株)製					FT121				
C3:Asahi Fiber Glass Co., Ltd. make					F T121				
カップリング剤	:アミ	ノシ	ラン						
coupling agent	: [ami]	[noshi]	run						

樹脂

resin

タイプ:チョップドストランド(直径 13 μ m,長さ 3mm)

type :chopped strand (diameter 13;mu m ,length 3mm)

C4 :旭ファイバーグラス(株)製					MA409C				
C4:Asahi Fiber Glass Co., Ltd. make					M A409 C				
カップリング剤 :アミノシラン									
coupling agent :aminosilane									
集束剤 :ウレタン樹脂									
bundle binder (greige goods):urethane resin									
3mm)									
3 mm)									
C5 :旭ファイバーグラス(株)製					TA409C				
C5:Asahi Fiber Glass Co., Ltd. make					T A409 C				
カップリング剤 :アミノシラン									
coupling agent :aminosilane									
集束剤 :ウレタン樹脂									
bundle binder (greige goods):urethane resin									
mm)									
mm)									
C6 :旭ファイバーグラス(株)製					FT514				

C6:Asahi Fiber Glass Co., Ltd. make	F T514				
カップリング剤 :アミノシラン					
coupling agent :aminosilane					
集束剤 :ポリオレフィン樹脂					
bundle binder (greige goods):polyolefin resin					

mm)

mm)

【0037】

【0037】

第 2 表 - 1

	PC-PDMS 共重合体		P C		ガラス繊維	
	種 類	配合量 (wt%)	種 類	配合量 (wt%)	種 類	割合 重量部
実施例 1	A ₁	8 0	—	—	C ₁	2 0
実施例 2	A ₂	8 0	—	—	C ₁	2 0
実施例 3	A ₃	8 0	—	—	C ₁	2 0
実施例 4	A ₁	7 0	—	—	C ₁	3 0
実施例 5	A ₂	7 0	—	—	C ₁	3 0
実施例 6	A ₁	8 0	—	—	C ₂	2 0
実施例 7	A ₃	8 0	—	—	C ₂	2 0
実施例 8	A ₁	8 0	—	—	C ₃	2 0
実施例 9	A ₄	8 0	—	—	C ₃	2 0
実施例 10	A ₅	4 0	B ₂	4 0	C ₃	2 0

【表 2】

[Table 2]

【0038】

【0038】

【表 3】

[Table 3]

第 2 表 - 2

	PC-PDMS 共重合体		P C		ガラス繊維	
	種 類	配合量 (wt%)	種 類	配合量 (wt%)	種 類	割合 重量部
比較例 1	A ₁	8 0	—	—	C ₄	2 0
比較例 2	A ₁	8 0	—	—	C ₆	2 0
比較例 3	A ₁	8 0	—	—	C ₅	2 0
比較例 4	A ₁	7 0	—	—	C ₄	3 0
比較例 5	A ₁	7 0	—	—	C ₆	3 0
比較例 6	A ₂	8 0	—	—	C ₄	2 0
比較例 7	A ₂	7 0	—	—	C ₄	3 0
比較例 8	A ₄	8 0	—	—	C ₄	2 0
比較例 9	A ₅	8 0	—	—	C ₄	2 0
比較例 10	—	—	B ₁	8 0	C ₁	2 0
比較例 11	—	—	B ₁	8 0	C ₄	2 0
比較例 12	—	—	B ₁	8 0	C ₆	2 0
比較例 13	—	—	B ₁	8 0	C ₅	2 0
比較例 14	—	—	B ₁	7 0	C ₁	3 0
比較例 15	—	—	B ₁	7 0	C ₄	3 0
比較例 16	—	—	B ₁	7 0	C ₆	3 0
比較例 17	—	—	B ₂	8 0	C ₄	2 0

【0039】

【表 4】

[0039]

[Table 4]

第 3 表 - 1

	アイソット 衝撃強度 (kJ/m ²)	曲げ強度 (MPa)	引張破断 強度 (MPa)	表面外観 (ガラス繊維 の浮き)	色 差 Δ E *ab
実施例 1	26.7	161.7	98.4	なし	8.3
実施例 2	26.1	166.6	102.0	なし	6.7
実施例 3	26.1	165.8	102.2	なし	6.9
実施例 4	29.1	192.5	122.8	なし	9.2
実施例 5	29.5	197.2	125.1	なし	7.6
実施例 6	26.4	137.0	81.9	なし	8.5
実施例 7	17.5	165.1	110.5	なし	2.2
実施例 8	27.2	160.3	104.3	なし	4.3
実施例 9	17.6	168.5	113.0	なし	4.1
実施例 10	17.5	168.0	113.0	なし	4.0

【0040】

【表 5】

[0040]

[Table 5]

第 3 表 - 2

	アイゾット 衝撃強度 (kJ/m ²)	曲げ強度 (MPa)	引張破断 強度 (MPa)	表面外観 (ガラス繊維 の浮き)	色差 Δ E *ab
比較例 1	18.2	150.0	95.6	なし	3.7
比較例 2	21.2	103.3	56.0	有り	4.6
比較例 3	15.3	138.1	84.2	なし	3.6
比較例 4	20.7	178.5	119.1	なし	4.5
比較例 5	10.8	105.6	69.0	有り	4.9
比較例 6	19.8	153.4	96.4	なし	0.8
比較例 7	21.8	181.8	119.8	なし	1.3
比較例 8	11.5	154.2	106.0	なし	4.5
比較例 9	11.3	160.1	110.5	なし	1.5
比較例 10	15.9	164.6	101.9	なし	12.7
比較例 11	15.1	158.8	96.5	なし	3.2
比較例 12	20.6	108.8	56.8	有り	3.8
比較例 13	12.8	140.9	85.3	なし	3.2
比較例 14	18.3	193.1	124.5	なし	13.5
比較例 15	17.7	181.3	120.0	なし	4.1
比較例 16	10.0	110.7	73.5	有り	4.6
比較例 17	8.7	167.4	114.0	なし	4.7

【0041】

なお、各測定は、次に従った。

1:アイゾット衝撃強度

JIS-K-7110 に準拠して測定した。

2:引張強度

JIS-K-7203 に準拠して測定した。

3:曲げ強度

【0041】

Furthermore, you followed each measurement, next.

1:Izod impact strength

Conforming to JIS -K-7110 , it measured.

2:tensile strength

Conforming to JIS -K-7203, it measured.

3:flexural strength

JIS-K-7113 に準拠して測定した。

4:表面外観

成形品の目視評価及び触感評価を行い判定した。

5:色差(Δ^*ab)

JIS-K-7105 に準拠して測定した。

【0042】

【発明の効果】

以上の如く、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、曲げ強度、引張破断強度などの機械的強度及び表面外観に優れると共に、耐衝撃強度に優れ、かつ熱安定性に優れたものである。

したがって、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、各種の成形品、例えば、電気・電子機器分野、自動車分野等において幅広く使用されている各種の成形品の素材として有効に利用される。

Conforming to JIS -K-7113, it measured.

4:surface external appearance

It did visual evaluation and feel evaluation of molded article and decided.

5:chrominance (Δ^*ab)

Conforming to JIS -K-7105, it measured.

[0042]

[Effects of the Invention]

As though it is above, it is something where polycarbonate resin composition of this invention ,as it is superior in flexural strength ,tensile strength or other mechanical strength and surface external appearance , is superior in the impact resistance , at same time is superior in thermal stability .

Therefore, as for polycarbonate resin composition of this invention , it is utilized effectively widely as material of various molded article which are used in various molded article , for example electricity * electronic equipment field , automobile field etc.